



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 19 572 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 44 19 572.9
⑳ Anmeldetag: 3. 6. 94
㉑ Offenlegungstag: 16. 11. 95

⑥ Int. Cl.⁸:
D 21 H 17/57
D 21 H 17/24
D 21 H 17/37
// D 21 H 21/16, 21/18,
C 08 F 222/04, D 21 H
21/10, 21/20

DE 44 19 572 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
11.05.94 DE 44 16 621.4

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Kopp, Jürgen, 51519 Odenthal, DE; König, Joachim,
Dipl.-Chem. Dr., 51519 Odenthal, DE; Reiners,
Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Träubel, Harro, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen,
DE; Wenderoth, Eckard, 51381 Leverkusen, DE;
Jansen, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE

⑥④ Mehrkomponenten-Systeme für die Papierveredelung

⑥⑦ Mittel/Dispersionen zur Behandlung von cellulosehaltigem oder celluloseähnlichem Material, bestehend aus:
1. einem wasserdispersierbaren Polyisocyanatgemisch (PI), das tertiäre Aminogruppen und/oder tertiäre und/oder quartäre Ammoniumgruppen und/oder Polyethergruppen enthält und
2. einem natürlichen Polymeren (NP) aus der Gruppe der Polysaccharide, bzw. Stärke, Cellulose, Hemicellulose, Chitosane, Xanthane, Agar, Galaktomannane, Carrageenane, Pektin, Alginat, Pflanzengummi und deren Derivate und/oder
3. einem wasserverdünnbaren synthetischen Polymeren (SP), bestehend aus einem modifizierten Copolymerisat von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit
a) einem Gehalt an eingebauten, zu 10 bis 100% neutralisierten COOH-Gruppen von insgesamt 60 bis 250 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff und
b) einem Gehalt an chemisch eingebauten, Teil einer Estergruppe bildenden Resten der Formel OR von 15-20 Gew.-%, wobei R für ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 22 C-Atomen steht
und seine Verwendung.

DE 44 19 572 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 09. 95 608 046/383

25/31

Beschreibung

Polyamin-Epichlorhydrin-Harze und Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harze werden seit langem zur Verbesserung der Trocken- und Naßfestigkeit von Papier eingesetzt. Kationische Polykondensate mit hydrophoben Resten, z. B. auf Basis fettsäuremodifizierter Polyamine sind auch als Leimungsmittel für Papier geeignet. Es ist weiter bekannt, daß die Festigkeit von Papier im trockenen Zustand durch Stärke-Applikation erhöht werden kann.

Der Einsatz von Stärke auf der Oberfläche verbessert auch die Bedruckbarkeit von Papier und erhöht generell die Oberflächenfestigkeit.

Aus den Anmeldungen DE-OS 42 11 480 und DE-OS 42 26 110 sind Methoden zur chlorfreien Naßfestausrüstung mit wasserdispergierbaren Polyisocyanaten bekannt.

In der FR-A 2 360 714 wird zur Beschichtung von Papier ein Zwei-Komponenten-System vorgeschlagen, bestehend aus einem polyfunktionellen Isocyanat und einer gegenüber Isocyanaten reaktiven, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen. Das fertige Papier enthält am Ende 0,5 bis 35 Gew.-% ausreagiertes Polyurethan.

Aus der DE-OS 25 57 409 sind Harzsäureisocyanate bekannt, die sich in Gegenwart nichtionischer und anionischer Emulgatoren in Wasser dispergieren lassen.

Die in der DE-OS 28 39 310 vorgeschlagenen Dispersionen oder Emulsionen von Carbamoylsulfonaten aus Isocyanaten und Alkali- und Ammoniumbisulfiten können als Leimungsmittel eingesetzt werden.

Aus der US-PS 4 505 778 sind Masse- und Oberflächenleimungsmittel bekannt, die aus Mischungen von aromatischen Polyisocyanaten bestehen, die 1–10 Gew.-% eines Isocyanat-Präpolymers enthalten, das z. B. durch Umsetzung von aromatischen Polyisocyanaten mit monofunktionellen Polyethern erhalten wird.

Außerdem sind verschiedene Polyurethan- oder Polyharnstoff-Dispersionen bekannt, die als Leimungsmittel eingesetzt werden können. Diese meist anionischen Produkte (vgl. DE-OS-24 57 972) weisen jedoch keine reaktiven Gruppen in Form von Isocyanatgruppen auf. Beispiele für solche Produkte finden sich in folgenden Dokumenten: FR-A 1 496 584, US-PS 3 989 659, DE-OS 25 37 653, EP-A 0 037 379, DE-OS 3 43 85 632 und EP-A 0 207 414.

Die Probleme bei Alkyl-Ketendimer als Leimungsmittel bestehen vor allem in der geringen Eigenretention und der schlechten Leimungsabstufung. Kationische Zusätze sind erforderlich, um die Eigenretention des Harzes zu verbessern. In der EP-A 0 074 544 sind Dispersionen beschrieben, die eine disperse Phase aus 1. verstärktem Harzleim und 2. hydrophobem Ketendimer oder hydrophoben Isocyanaten mit mindestens 12 C-Atomen enthalten, wobei zu Verbesserung der Eigenschaften ein kationisches Dispergiermittel (unter anderem ein Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz) eingesetzt wird.

Darüber hinaus wäre es für den Anwender vorteilhaft, ein Hilfsmittelsystem zu haben, das dem Papier Naß- und Trockenfestigkeit und gleichzeitig auch gut abgestufte Teilhydrophobie verleiht, d. h. als Masse- oder Oberflächenleimungsmittel geeignet ist. Für Streichrohpapiere mit niedrigem Flächengewicht etc. wird oft auch eine Erhöhung der Spaltfestigkeit und der Weiterreißarbeit gewünscht. Es bestand daher die Aufgabe, ein neues Verfahren zur Naß- und Trockenfestausrüstung und/oder Leimung von cellulosehaltigem Material mittels eines chlorfreien Produktes auf Basis unblockierter Polyisocyanate bereitzustellen, das sich ohne Zusatz von Emulgatoren in Wasser emulgieren läßt und in Masse und Oberfläche eingesetzt werden kann.

Weiter bestand die Aufgabe, die Leimungswirkung besser steuern zu können. Es sollten weiter die Gebrauchseigenschaften von LWC-Streichrohpapieren und Zeitungsdruckpapieren verbessert werden. Aufgrund der immer geringer werdenden Flächengewichte besteht großer Bedarf an Produkten, die die Weiterreißarbeit, Trocken- und Naßfestigkeit erhöhen und außerdem die Bedruckbarkeit/Beschreibbarkeit verbessern.

Es wurde überraschend gefunden, daß durch Kombination aus bestimmten Polyisocyanaten und natürlichen Polymeren oder Kombinationen aus Polyisocyanaten und natürlichen Polymeren und bestimmten anionischen synthetischen Polymeren oder Kombinationen aus Polyisocyanaten und bestimmten anionischen synthetischen Polymeren hervorragende Leimungseffekte im Sinne einer Teilhydrophobierung erzielt werden können und Papiere mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Bedruckbarkeit und Festigkeit erhalten werden.

Besonders überraschend ist dabei, daß die Effekte synergistisch sind, weil die Einzelkomponenten keine hydrophoben Eigenschaften ergeben. So werden bei der Anwendung der Einzelkomponenten Cobb-Werte > 70 g/m² erzielt. Von einer signifikanten Leimung kann man aber erst bei Werten < 40 g/m² (Wasseraufnahme) sprechen.

Gegenstand der Erfindung sind Mittel/Dispersionen zur Behandlung von cellulosehaltigen oder celluloseähnlichem Material, bestehend aus:

1. einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (PI), das tertiäre Aminogruppen und/oder tertiäre und/oder quartäre Ammoniumgruppen und/oder Polyethergruppen enthält und
2. einem natürlichen Polymeren (NP) aus der Gruppe der Polysaccharide, vzw. Stärke, Cellulose, Hemicellulose, Chitosane, Xanthane, Agar, Galaktomannane, Carrageenan, Pektin, Alginate, Pflanzengummi und deren Derivate und/oder
3. einem wasserverdünnbaren synthetischen Polymeren (SP), bestehend aus einem modifizierten Copolymerisat von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit
 - a) einem Gehalt an eingebauten, zu 10 bis 100% neutralisierten COOH-Gruppen von insgesamt 60 bis 250 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff und
 - b) einem Gehalt an chemisch eingebauten, Teil einer Estergruppe bildenden Resten der Formel —OR

von 15—20 Gew.-%, wobei R für einen ein- oder mehrfach olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 C-Atomen steht.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von trockenfest und/oder naßfest ausgerüstetem und/oder geleihtem cellulosehaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material mit einem Mittel bestehend aus einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder tertiäre und/oder quartäre Ammoniumgruppen und/oder Polyether-Einheiten enthält, und natürlichen Polymeren und/oder synthetischen Polymeren, in Masse und/oder Oberfläche behandelt wird, wobei die Einzelkomponenten unabhängig voneinander dosiert werden können. Cellulosehaltiges Material im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Papierfaserstoffe auf Basis von Zellstoff, Holzschliff, Halbzellstoff, Altpapier, Baumwoll-Linters, Hanf, Jute, Flachs und anderer natürlicher Faserstoffe. Erfindungsgemäß können auch Mischungen der obengenannten Faserstoffe mit synthetischen Fasern eingesetzt werden. Der zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton eingesetzte Faserbrei enthält gegebenenfalls übliche Füllstoffe wie Kaolin, China Clay, Kreide, Titandioxid usw. und Hilfsmittel wie Retentionsmittel, Entschäumer, Biocide usw.

Im Sinne der Erfindung geeignete wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) sind:

- 1a) Polyisocyanatgemische aus
 - 1) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polyisocyanaten und
 - 2) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),
- 1b) Polyisocyanatgemische aus
 - 1) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polyisocyanaten und
 - 2) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),
 - 3) tertiäre Amino und/oder Ammoniumgruppen und Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten, und
 - 4) Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten,
- 1c) Polyisocyanatgemische aus
 - 1) Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten und
 - 2) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),
 oder Gemische der Polyisocyanatgemische (1a) bis (1b).

Bevorzugt werden zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit

- α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10—700 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,
- β) einer mittleren NCO-Funktionalität von $\geq 1,0$
- γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxidkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100—3500, bevorzugt 100—1000, besonders bevorzugt 100—600 g/mol hat, und
- δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 50—5000 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden auch wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit

- α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10—500 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,
- β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,0 bis 5,0,
- γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 7 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxidkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100—3500, bevorzugt 100—1000, besonders bevorzugt 100—600 g/mol hat, und
- δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 0—1000 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische mit

- α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 47—595 Milliäquivalenten vorzugsweise 238 bis 476 Milliäquivalenten, bezogen auf 100 g Gemisch,
- β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 4,2, vorzugsweise 2,0—4,2
- γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 7 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxidkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100—3500, bevorzugt 100—1000, besonders bevorzugt 100—600 g/mol hat, und
- δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 1—500 Milliäquivalenten vorzugsweise 5—300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

eingesetzt.

Die angegebenen Werte der NCO-Funktionalität der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen-
den wasserdispergierbaren Polyisocyanate beziehen sich auf den Wert, der sich aus Art und Funktionalität der
Ausgangskomponenten nach der Formel

$$f = \frac{\sum \text{val NCO} - \sum \text{val OH}}{\sum \text{mol (NCO+OH)} - \sum \text{val OH}}$$

errechnen läßt.

Der Gehalt an Isocyanatgruppen ist jeweils berechnet als NCO mit einem Molekulargewicht von 42 g/mol.

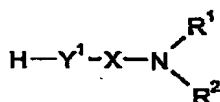
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten wasserdispergierbaren Polyisocya-
natgemische (I) sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

- (II) (cyclo)aliphatischen, gegebenenfalls Ether-, Ester- oder Amidgruppen enthaltenden Aminen, die minde-
stens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten und die mindestens eine tertiäre Aminogrup-
pen und/oder Ammoniumgruppe enthalten, oder deren Gemischen und/oder
- (III) gegebenenfalls Estergruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F), mit
- (IV) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),

wobei das Äquivalentverhältnis von eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente (IV) zu der Summe der
gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponenten (III) und (II) mindestens 1:1 bis ca. 1000 : 1, bzw.
4 : 1 bis ca. 1000 : 1, beträgt.

Vorzugsweise sind die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten wasserdispergier-
baren Polyisocyanate (I) erhältlich durch Umsetzung von

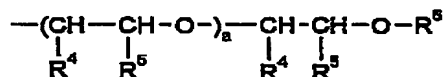
- (II) A) Aminen, die eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten, der Formel



in welcher

Y¹ für —O—, —NH— oder —NR³— steht, wobei R³ für Methyl oder Ethyl steht,
R¹ und R²

- a) unabhängig voneinander für C₁—C₄-Alkyl oder C₃—C₆-Cycloalkyl stehen, oder
- b) für einen Rest der Formel

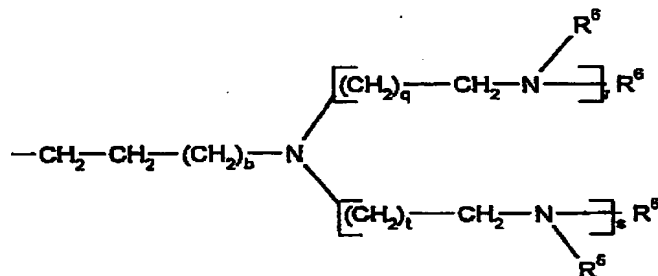


wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen, mit der Bedingung, daß
immer einer der Reste für Wasserstoff steht,

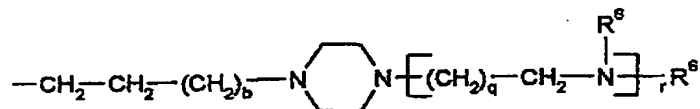
R⁶ für Methyl oder Ethyl steht und

a Werte von 0 bis 10 annimmt oder

c) für einen durch eine oder mehrere tertiäre Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen substituier-
ten C₂—C₄-Alkylrest der Formeln



oder



wobei

b Werte von 0 bis 2 annimmt,

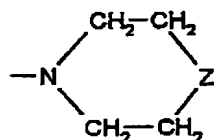
q und t unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 annehmen,

r und s unabhängig voneinander Werte von 0 bis 3 annehmen und

R⁶ die obengenannte Bedeutung hat,

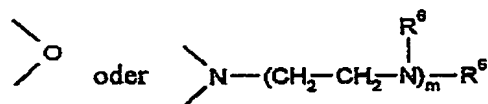
stehen, oder

d) gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen Ring der Formel



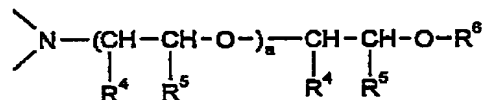
bilden, wobei

Z für



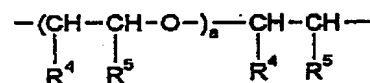
oder

eine Einfachbindung oder



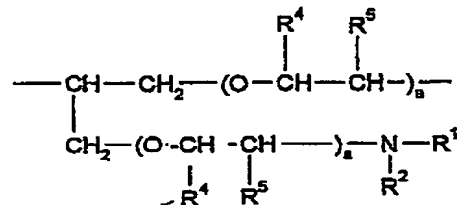
steht,

X für C₂- bis C₁₀-Alkylen, C₃ bis C₁₀-Cycloalkylen, einen Rest der Formel



wobei R⁴, R⁵ und a die obengenannte Bedeutung haben,

oder einen Rest der Formel

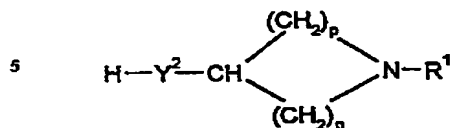


in welcher

a, R⁴, R⁵, R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben,

oder

A2) der Formel



worin

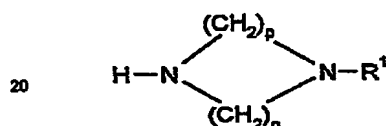
Y^2 für $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ oder NR^3- steht, wobei R^3 die obengenannte Bedeutung hat,

n und p unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 annehmen

und R^1 die obengenannte Bedeutung hat

oder

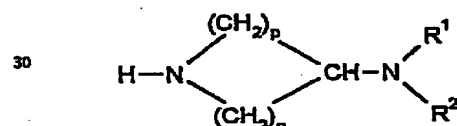
A3) der Formel



wobei n , p und R^1 die obengenannte Bedeutung haben

oder

A4) der Formel



worin

n , p , R^1 und R^2 die obengenannte Bedeutung haben,

oder

B) Aminen, die mehr als eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe und gegebenenfalls Ether-, und/oder Ester- und/oder Amidgruppen enthalten und ein Molgewicht unter 10 000 g/mol aufweisen

oder

C) den durch Umsetzung von A) oder B) durch Protonierung und/oder Quaternierung erhaltenen Ammoniumgruppen enthaltenden gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen

oder

beliebigen Gemischen aus A) bis C)

(III) und/oder von ein- oder mehrwertigen, im statistischen Mittel 5,0 bis 70 Ethylenoxideinheiten aufweisenden, gegebenenfalls Estergruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F),

mit

(IV) einem Gemisch aus einem oder mehreren nicht modifizierten Polyisocyanaten E) mit

— einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 6,0, besonders bevorzugt

2,1—4,4 und insbesondere von 2,3 bis 4,3, und

— einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 50 Gew.-%, bzw. 19 bis 24 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch (IV),

in beliebiger Reihenfolge.

Der Begriff "wasserdispergierbar" im Zusammenhang mit den Polyisocyanatgemischen (I) bedeutet, daß es sich um Gemische handelt, die in einer Konzentration von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, in Wasser feinteilige Dispersionen mit mittleren Partikeldurchmessern (Ultrazentrifuge) < 500 nm ergeben.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind auch die entsprechenden, durch Protonierung und/oder Quaternierung der erfindungsgemäß einzusetzenden wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) erhältlichen Ammoniumgruppen aufweisenden wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische geeignet. Zur Quaternierung können Alkylierungsmittel, wie z. B. Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder C_1-C_4 -Alkylhalogenide und -sulfonate, verwendet werden.

Als Amine seien beispielsweise genannt:

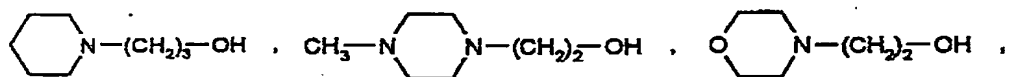
N,N-Dimethylethylen-diamin, Dimethylaminohydroxyethan, Dimethylaminohydroxypropan, Diethylaminohydroxyethan, Dibutylaminohydroxyethan, Diethylaminoethoxyhydroxyethan, (2-Diethylaminoethoxy)-ethoxyhydroxyethan, N,N'-Triethyl-N'-[ω-hydroxy-tetraethoxyethyl]propylendiamin, N-Hydroxyethylpiperidin, N-Hydroxyethylpyrrolidin, 4-Hydroxy-1-dimethylaminocyclohexan, 1,3-Bis(dimethylaminoethoxy)-2-hydroxypropan,

DE 44 19 572 A1

1,3-Bis(dimethylamino-propoxy)-2-hydroxypropan sowie die Amine der folgenden Formeln:



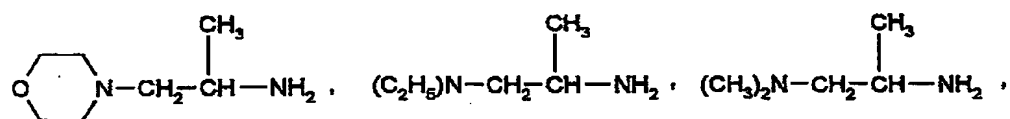
5



10



15



20

25

30

35

40

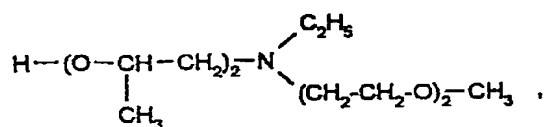
45

50

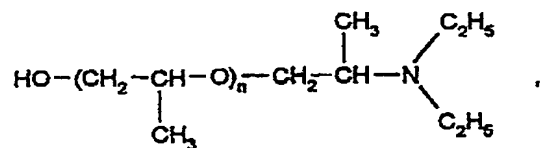
55

60

65



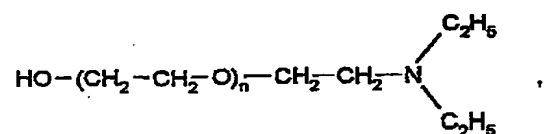
5



10

mit $n = 1 - 10$

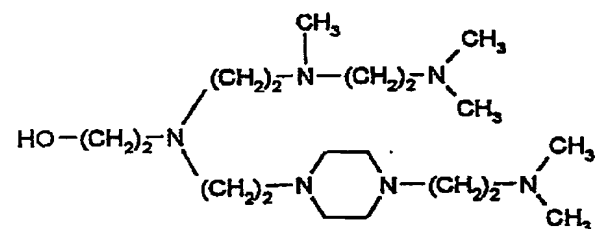
15



20

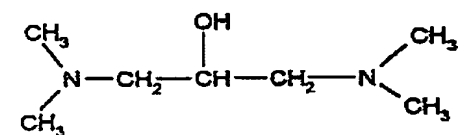
mit $n = 1 - 10$

25

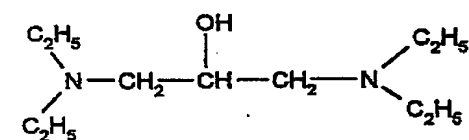


30

35



40



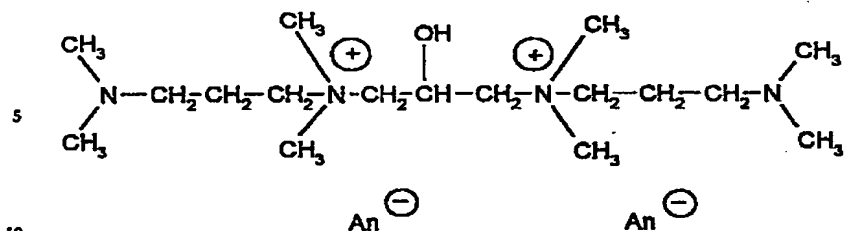
45

50

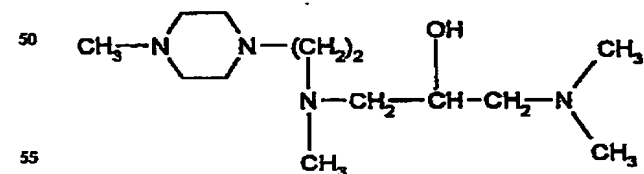
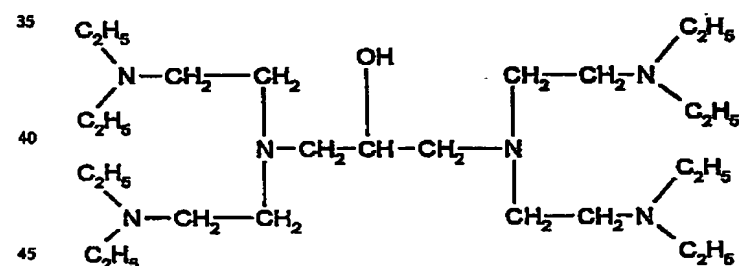
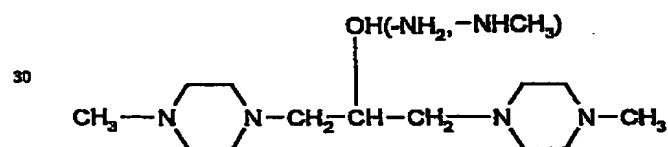
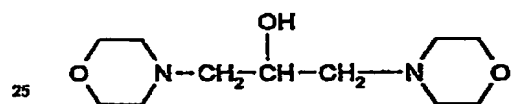
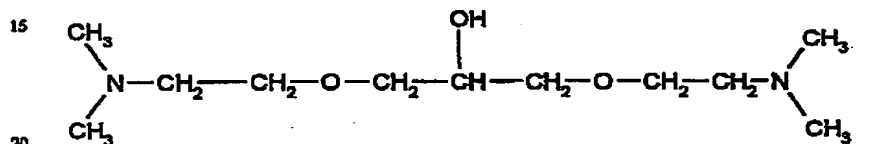
55

60

65



mit $\text{An}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$,



Als Aminalkohole B) seien beispielsweise genannt:
 Methyl-bis(2-hydroxyethyl)-amin, Methyl-bis(2-hydroxypropyl)-amin, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-N,N'-dimethyl-ethylendiamin, N,N''-Bis(2-hydroxyethoxyethyl)-N,N',N''-trimethyl-diethylentriamin, N,N-Dimethylamino-propyl-bis[ω-hydroxy-tetraethoxyethyl]amin, Triethanolamin, Umsetzungsprodukte von Triethanolamin mit 3 bis 20 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Amin, Umsetzungsprodukte von Polyaminen wie Aminoethylpiperazin, Triethylentetramin, Bis-(2-aminoethyl)piperazin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Diethylentriamin-bispropionamid, N,N'-bis-propionylaminoethyl-N''-(2-hydroxyethyl)amin, Umsetzungsprodukte aus Tetramethylethylendiamin-Dichlorethan-Kondensaten mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Geeignete Amine II) B) sind zum Beispiel auch die folgenden Polykondensate:

a) hydroxyterminierte Polyester, hergestellt durch Kondensation von C₂- bis C₆-Dicarbonsäuren, Polyethy-

lenoxid und/oder Polypropylenoxid oder Mischpolyethern aus Ethylen- und Propylenoxid, und Dihydroxyalkylaminen, vorzugsweise N-Methyl-diethanolamin oder N-Methyl-diisopropanolamin, mit einer OH-Funktionalität von 2,

b) hydroxyterminierte Polyester, hergestellt durch Kondensation von C₂- bis C₈-Dicarbonsäuren und den unter a) aufgeführten Dihydroxyalkylaminen, mit einer OH-Funktionalität von 2,

c) hydroxyterminierte oder aminotermierte Polyesteramide aus C₂- bis C₈-Dicarbonsäuren, C₂- bis C₆-Diaminoalkanen, vorzugsweise Ethylendiamin, und den unter a) aufgeführten Dihydroxyalkylaminen, mit einer OH-Funktionalität von 2,

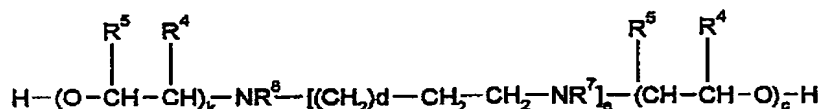
d) hydroxyterminierte Polyester, aus C₂- bis C₈-Dicarbonsäuren, Trishydroxyalkanen, vorzugsweise Trimethylpropan und deren Umsetzungsprodukten mit 1–10 mol Ethylen- oder Propylenoxid, und den unter a) aufgeführten Dihydroxyalkylaminen, mit einer Funktionalität über 2,

e) hydroxyfunktionelle Polyamine, die durch Umsetzung von Ammoniak oder von linearen oder verzweigten (Poly)alkylenpolyaminen, wie z. B. Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bis(3-aminopropyl)-methylamin, a,w-Polyetherdiaminen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder deren Kondensaten mit einem Unterschub an Dihalogenalkanen wie Dichlorethan, mit Alkylenoxiden erhältlich sind, vorzugsweise Triethanolamin, Tris(2-hydroxypropyl)amin, Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin,

f) hydroxyfunktionelle Polyamidamine, die durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Polykondensaten aus C₂- bis C₈-Dicarbonsäuren, Diaminen und Polyaminen, die mindestens drei acylierbare Aminogruppen enthalten, wie Diethylentriamin oder Triethylentetramin, und/oder Polyaminen mit mindestens zwei acylierbaren Aminogruppen und weiteren tertiären Aminogruppen, wie Bis-(3-aminopropyl)methylamin, und gegebenenfalls Caprolactam oder gegebenenfalls Polyetherdiolen oder Polyetherdiaminen, mit Alkylenoxiden erhältlich sind, wobei pro primäre und sekundäre Aminogruppe im Polykondensat 1–3 mol an Alkylenoxid eingesetzt wird,

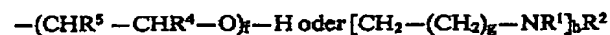
g) hydroxyfunktionelle Polyamidamine gemäß f), die an Stelle der Umsetzung mit Alkylenoxiden Hydroxyethyl-Endgruppen enthalten und durch Cokondensation mit Ethanolamin erhältlich sind,

h) Aminoalkohole der Formel



worin

R⁴ und R⁵ für Wasserstoff oder Methyl stehen, mit der Bedingung, daß immer ein Rest für Wasserstoff steht, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder einen Rest der Formel



stehen,

wobei

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, und

g Werte von 1 bis 6 annimmt,

h für Null bis 4 steht,

R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

k, c und f Werte von 0 bis 20 annehmen,

e Werte von 0 bis 3 annimmt und

d Werte von 0 oder 1 annimmt.

Die Amine II) B) besitzen im allgemeinen bevorzugt ein mittleres Molgewicht unter 10 000 g/mol. Besonders bevorzugt sind solche mit einem mittleren Molgewicht unter 5000 g/mol, insbesondere unter 3000 g/mol.

Geeignete Amine II) C) sind beispielsweise die durch Umsetzung von Säuren oder Alkylierungsmitteln mit den Komponenten II) A) oder II) B) erhältlichen Amine, deren tertiäre Aminogruppen ganz oder zum Teil in Ammoniumgruppen umgewandelt wurden.

Für diese Umsetzung geeignete Säuren sind vorzugsweise Essigsäure, Ameisensäure, und HCl, als Alkylierungsmittel kommen beispielsweise C₁- bis C₄-Alkylchloride und -bromide sowie Dialkylsulfate wie Dimethylsulfat oder Diethylsulfat in Frage.

Es handelt sich bei den unter IV) genannten nicht modifizierten Polyisocyanaten E) um beliebige, durch Modifizierung einfacher bevorzugt (cyclo)aliphatischer Diisocyanate hergestellte Polyisocyanate mit Uretidion- und/oder Isocyanurat-, Urethan- und/oder Allophanat-, Biuret- oder Oxadiazinstruktur, wie sie beispielsweise in den DE-OS'en 1 670 666, 3 700 209 und 3 900 053 oder den EP-A'en 0 336 205 und 0 339 396 beispielhaft beschrieben sind. Geeignete Polyisocyanate E) sind auch estergruppenhaltige Polyisocyanate, z. B. die durch Umsetzung von Pentaerythritol- oder Trimethylolpropan-silylthern mit Isocyanatocapronsäurechlorid zugänglichen Tetrakis- bzw. Tris-Isocyanate (vgl. DE-A 37 43 782). Außerdem ist es auch möglich, Trisocyanate wie z. B. Tris-isocyanatodicyclohexylmethan zu verwenden.

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung der nicht modifizierten Polyisocyanate E) sind grundsätzlich solche mit einem Molgewichtsbereich von 140 bis 400 mit (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z. B.

1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl-methan, oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

5 Bevorzugt handelt es sich bei den nicht modifizierten Polyisocyanaten E) um im wesentlichen aus trimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und gegebenenfalls dimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und den entsprechenden höheren Homologen bestehenden Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanatgemischen mit einem NCO-Gehalt von 19 bis 24 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden
10 als Komponente E) die entsprechenden, weitgehend Uretidiongruppen-freien Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate des genannten NCO-Gehaltes eingesetzt, wie sie durch an sich bekannte, katalytische Trimerisierung und unter Isocyanurat-Bildung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan erhalten werden und die vorzugsweise eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 3,2 bis 4,2 aufweisen. Bevorzugte Komponenten E) sind auch die durch Reaktion von 1,6-Diisocyanatohexan mit
15 einem Unterschub an Wasser in bekannter Weise erhaltenen, im wesentlichen Biuretgruppen aufweisenden trimeren Polyisocyanate mit einem NCO-Gehalt von 19 bis 24 Gew.-%. Bevorzugt sind auch Komponenten E) mit Allophanatgruppen und Isocyanuratgruppen, wie sie bei der katalytischen Trimerisierung von Urethan-Isocyanaten mit einem Diisocyanatüberschub erhalten werden.

Weiter geeignete, wenn auch nicht bevorzugte, Polyisocyanate E) sind aliphatische oder aromatische Diisocyanate wie Hexamethylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, Diphenylmethandiisocyanat und deren höhere Homologe mit Uretidion-, Isocyanurat, Allophanat-, Biuretgruppen usw.

Bevorzugte Polyisocyanate E) sind auch solche, die in an sich bekannter Weise durch Trimerisierung/Allophanat-Bildung aus Diisocyanaten und deren Urethanderivaten erhalten werden. Diese haben eine besonders niedrige Viskosität < 5000 mPas/23°C.

25 Besonders bevorzugt sind Polyisocyanate E), die bei 23°C eine Viskosität < 4000 mPas, besonders < 2000 mPas besitzen.

Bei den unter III genannten Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F) handelt es sich um ein- oder mehrwertige im statistischen Mittel 5 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60 Ethylenoxideinheiten pro Molekül enthaltende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle
30 zugänglich sind.

Zur Herstellung der Polyalkylenoxidpolyetheralkohole F) können beliebige ein- oder mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 150 g/mol, wie sie beispielsweise auch gemäß EP-A 0 206 059 Verwendung finden, als Startermoleküle eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Startermoleküle monofunktionelle aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von
35 Methanol.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F) handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder um gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens eine Polyethersequenz aufweisen, die mindestens
40 5, im allgemeinen 5 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60 und besonders bevorzugt 7 bis 20, Ethylenoxideinheiten besitzt, und deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Mol-%, aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

Bevorzugte Polyalkylenoxidpolyetheralkohole F) sind monofunktionelle, auf einem aliphatischen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkohol gestarteten Polyalkylenoxidpolyether, die im statistischen Mittel 6 bis
45 60 Ethylenoxideinheiten enthalten. Besonders bevorzugte Polyalkylenoxidpolyetheralkohole F) sind reine Polyethylenglykolmonomethyletheralkohole, die im statistischen Mittel 7 bis 20 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

Geeignete estergruppenhaltige Polyalkylenoxidpolyether F) sind OH-terminierte Polyesterether, die durch Umsetzung von aliphatischen C₂- bis C₆-Dicarbonsäuren oder deren Estern oder Säurechloriden mit Polyethern aus der Gruppe der Polyethylenoxide, Polypropylenoxide oder deren Gemischen oder Mischpolyethern daraus,
50 wobei pro OH-Äquivalent des Polyethers, 0,6 bis 0,99 Äquivalente an Carboxylgruppen oder deren Derivaten eingesetzt werden, erhältlich sind und ein mittleres Molgewicht unter 10 000 g/mol, vorzugsweise unter 3000 g/mol aufweisen und Hydroxylendgruppen besitzen.

Für den Fall, daß die Amine bzw. Aminoalkohole II) A) bis II) C) Polyetherketten enthalten, kann auch eine Umsetzung von A) und/oder B) und/oder C) mit den Polyisocyanaten E) direkt zu wasserdispergierbaren
55 Polyisocyanaten führen, so daß der Anteil an Komponente F) gegebenenfalls reduziert werden kann.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische I) können auch in Kombination mit externen ionischen oder nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. XIV/1, Teil 1, Seite 190—208 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961) oder in der US-PS 3 428 592 oder EP-A 0 013 112 beschrieben. Die Emulgatoren werden in einer die
60 Dispergierbarkeit gewährleistenden Menge eingesetzt.

Die Umsetzung der Komponenten A) und/oder B) und/oder C) und/oder F) mit den Komponenten E) wird in beliebiger Reihenfolge unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorzugsweise ohne Lösungsmittel durchgeführt. Mit steigender Einsatzmenge an Alkohol-Komponente wird eine höhere Viskosität des Endproduktes erreicht, so daß in bestimmten nicht bevorzugten Fällen (wenn die Viskosität z. B. über 100 Pas ansteigt) ein Lösungsmittel
65 zugesetzt werden kann, das vorzugsweise mit Wasser mischbar ist, aber gegenüber dem Polyisocyanat inert ist. Geeignete Lösungsmittel sind: Alkylether-acetate, Glykoldiester, Toluol, Carbonsäureester, Aceton, Methylcetyllketon, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid. Durch die Mitverwendung an sich bekannter Katalysatoren wie Dibutylzinnildilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Mengen von 10 bis 1000 ppm

bezogen auf die Reaktionskomponenten kann die Reaktion beschleunigt werden. Bevorzugt ist eine katalysatorfreie Reaktion.

Die Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 10°C und 100°C, besonders zwischen 20°C und 80°C, durchgeführt. Die Reaktion wird durch Titration des NCO-Gehaltes oder durch Messung der IR-Spektren und Auswertung der Carbonylbande bei ca. 2100 cm⁻¹ verfolgt und ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vorgegebener Stöchiometrie bei vollständigem Umsatz erreicht wird. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 24 Stunden ausreichend. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate.

In einer nicht bevorzugten Ausführungsform ist es auch möglich, die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische durch Mischen von

- 1) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),
- 2) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten E) mit den unter II) genannten Aminen, wobei das Äquivalentverhältnis der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von I) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente II) 1 : 1 bis 1 : 1000 beträgt, erhalten werden, und
- 3) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten E) mit Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F), wobei das Äquivalentverhältnis der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente III) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1 : 1 bis 1 : 1000 beträgt, erhalten werden, herzustellen.

Dabei sind die Anzahl der Aminäquivalente, der Polyethergehalt, der NCO-Gehalt und die NCO-Funktionalität durch entsprechende Einwaagen vom Fachmann so einzustellen, daß das erhaltene Gemisch die für die Wasserdispersierbarkeit erforderliche Zusammensetzung hat, wobei die bereits genannten Vorzugsbereiche gelten. Die Dispersierbarkeit ist aber nicht so gut wie bei Umsetzung im Gemisch.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserdispersierbaren Polyisocyanatgemische (I) sind technisch gut handhabbar und über Monate unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerstabil.

Beschreibung der natürlichen Polymeren

Geeignet sind Stärke-Typen aus Kartoffel, Mais, Weizen, deren kationische und anionische Derivate, ebenso amphotere Stärken und hydrophobmodifizierte Stärken. Weiterhin geeignet sind Celluloseether, die vorzugsweise kaltwasserlöslich sein sollten, z. B. Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose.

Geeignet sind auch Galaktomannane, Agar, Pektin, Alginate, Carrageenan, Chitosane, Xanthan, Pflanzengummi und deren Derivate. Besonders bevorzugt sind handelsübliche Stärke(-Derivate) wie enzymatisch oder thermisch abgebaute native Stärke oder kationisch, anionisch bzw. amphoter modifizierte Stärken.

Methoden zur Stärkeaufbereitung sind aus der Literatur bekannt (Wochenblatt für Papierfabrikation, Seiten 109—134 und 140—167 (1991)).

Bei Masse-Stärke beträgt der Einsatz ca. 1%, bezogen auf Papier, bei Oberflächen-Stärke ca. 5% bezogen auf Papier.

Eine Übersicht über den Stärkeeinsatz in der Papierindustrie ist folgenden Literaturstellen zu entnehmen:

- 1) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 22, Seite 165ff (1982)
- 2) Wochenblatt für Papierfabrikation 119(5), Seiten 149—156/157—160 (1991)
- 3) Das Papier, 10 A, Seiten V 40 ff (1993).

Die Papierindustrie ist bei der Papier- und Kartonherstellung an speziellen Stärkeprodukten interessiert. Native Stärke ist z. B. sehr preiswert, neigt aber aufgrund ihres hohen Amyloseanteils zur Retrogradation; als Folge ergibt sich oft eine verminderte Filmstärke, hohe Schlammabildung und schnelle Verschmutzung der Auftragsaggregate. Zu hohe Viskosität der Stärke führt zu Auftragsproblemen (Spritzen), zu niedriger Viskosität ergibt bei Oberflächenauftrag eine vollständige Durchtränkung des Papiers und schlechte Oberflächeneigenschaften.

Bei Masse-Einsatz sind kationische Stärken bevorzugt, weil sie bis zu 90% auf die Faser aufziehen können und eine geringe Belastung des Abwassers und des Papiermaschinenkreislaufs ergeben.

Die Derivatisierung der Stärke ist jedoch mit Kosten verbunden. Vorteile ergeben sich dennoch bei kationischen Stärken dadurch, daß sie weniger CSB im Abwasser ergeben und bei der Wiederaufbereitung von Papierausschuß auf der Faser bleiben.

Anionische Stärken wirken bei der Wiederaufbereitung des Papierausschusses im resultierenden Stoffsystem wie Störstoffe.

Es besteht deshalb weiter Bedarf an verbesserten Papierveredlungsmitteln, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Es sind kationisch-hydrophobe Wachsmaisstärken bekannt (EP 0277633, EP 0406837), die die Vorteile kationischer Oberflächenstärken mit den Leimungseigenschaften gemäß dem Hercules-Size-Test und dem Cobb-Test verbinden. Durch eine Verringerung der Penetration der Streichfarbe läßt sich z. B. bei Streichrohpapieren teure Streichfarbe einsparen. Auch eine Erhöhung der Oberflächenfestigkeit kann mit solchen Stärketypen erzielt werden (R. Sirois, Wochenblatt für Papierfabrikation (10), Seite 402 ff (1993)). Nachteilig ist, daß für jede Anforderung eine bestimmte Stärke-Vorbehandlung/-Derivatisierung erforderlich ist.

In Stoffsystemen mit hoher Störstofffracht sind kationische Stärken als Störstofffänger ungeeignet, da Substitutionsgrade viel höher sein müssen als bei handelsüblichen Stärken (N. O. Bergh et al, Wochenblatt für Papierfabrikation 5, S. 162—170 (1993). Es wird daher der Einsatz von kationischen Polymeren wie Poly-DAD-MAC als Störstofffänger vorgeschlagen.

5 In der JP 79/034408 sind Oberflächenleimungsmittel, bestehend aus einem Pfropfpolymer von Stärke und einem COOH-haltigen Vinylmonomer, beschrieben.

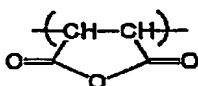
Als Kationisierungsreagenzien für Masse-Stärke werden häufig Verbindungen eingesetzt, die organisches Halogen enthalten. Daher sind besonders Methoden gefragt, die eine Derivatisierung von Stärke mit chlorfreien Reagenzien ermöglichen.

10 Das erfindungsgemäße Mittel ermöglicht breite Variationsmöglichkeiten, je nachdem, ob Leimungs- oder Festigkeitsverbesserungen oder beides erwünscht ist.

Beschreibung der synthetischen Polymere

15 Geeignete Komponenten 3) SP (= wasserverdünnbare synthetische Polymere) sind z. B. gemäß EP 0350684 erhältlich.

Es handelt sich um Copolymerisate, die durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit anderen ungesättigten Monomeren, wobei Struktur-Einheiten der Formel



20 entstehen,

b) anschließende partielle Umsetzung mit einem einwertigen Alkohol R—OH (bis 50%).

30 c) Umsetzung der in b) erhaltenen COOH-Gruppen mit einer Epoxidverbindung zu 10—100% und Neutralisation der verbleibenden COOH-Gruppen mit einer Base,

erhalten werden.

Besonders bevorzugt sind die Produkte gemäß Beispiel 1 oder 5 der EP 0350684.

Die Reaktionsbedingungen sind an sich bekannt und der o. g. Patentschrift zu entnehmen.

Anwendung

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) vorzugsweise ohne organische Lösungsmittel eingesetzt. Sie sind gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren und/oder bei Temperaturen bis 100°C in Wasser sehr leicht zu emulgieren. Der Wirkstoffgehalt der Emulsion kann bis zu 70 Gew.-% betragen. Es ist aber vorteilhafter, Emulsionen mit einem Wirkstoffgehalt von 1 bis 30 Gew.-% herzustellen, die dann vor der Dosierstelle gegebenenfalls weiter verdünnt werden können. Zur Emulgierung eignen sich die in der Technik üblichen Mischaggregate (Rührer, Mischer mit Rotor-Stator-Prinzip und z. B. Hochdruckemulgiermaschinen). Die bevorzugten Polyisocyanate sind selbstemulgierend, d. h. sie lassen sich nach Zugabe zur Wasserphase auch ohne Einwirkung hoher Scherkräfte leicht emulgieren. In der Regel reicht ein statischer Mischer aus. Die erhaltenen Emulsionen besitzen eine bestimmte Verarbeitungszeit, die von der Struktur der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate, insbesondere von deren Gehalt an basischen N-Atomen abhängt. Die Verarbeitungszeit einer solchen wäßrigen Emulsion beträgt bei Raumtemperatur in der Regel bis zu etwa 24 Stunden. Die Verarbeitungszeit ist als die Zeit definiert, in der das Optimum der Trocken- und Naßfestwirkung bzw. der Leimungswirkung erreicht wird. Kationische Polyisocyanat-Emulsionen haben eine Verarbeitungszeit von ca. 7 Stunden.

Zur Erleichterung der Einarbeitung in die wäßrige Phase kann es zweckmäßig sein, das erfindungsgemäß einzusetzende wasserdispergierbare Polyisocyanatgemisch in einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel gelöst einzusetzen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Essigsäureethylester, Ethylenglykoldiacetat, Propylenglykoldiacetat, 2-Butanon, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Toluol oder deren Gemische. Der Anteil der Lösungsmittel in der Lösung des Polyisocyanats sollte höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt ist jedoch die erfindungsgemäße Verwendung lösungsmittelfreier, wasserdispergierbarer Polyisocyanatgemische. Besonders bevorzugt sind dabei Polyisocyanatgemische I mit einer Viskosität < 5000 mPas bei 25°C bzw. < 2500, bzw. < 1600 mPas.

60 Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten cellulosehaltigen Materialien sind z. B. Papier oder papierähnliche Materialien wie Pappe oder Karton. Die Ausrüstung erfolgt in an sich bekannter Weise.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erfindungsgemäßen Dispersionen beispielsweise in der Masse eingesetzt. Geeignete Rohstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäß ausgerüsteten Papiere in Masse sind gebleichte und ungebleichte Zellstoffe, Tissuestoffe, Holzschliff, Recycling- und Deinking-Stoffe, die zusätzlich Füllstoffe oder übliche Zuschlagstoffe enthalten können. Dabei geht man so vor, daß man das Polyisocyanatgemisch bei einer Temperatur von 10 bis 80°C in Wasser emulgiert und mit den anderen Komponenten mischt und die dabei erhaltene Emulsion zu einer Suspension des Faserrohstoffs zugebt oder direkt in der Suspension der Faserstoffe dispergiert und aus dieser Suspension durch Entwässerung das

Papier bildet, das anschließend getrocknet wird. Zur Emulgierung des Polyisocyanatgemischs ist es zweckmäßig, eine entsprechende Wassermenge vorzulegen. Die Dispergierung wird vorzugsweise kontinuierlich in Dosier- und Dispergieraggregaten durchgeführt.

Beim Einsatz in der Oberfläche wird ein fertiges Rohpapier mit der erfindungsgemäßen Dispersion in Wasser behandelt und anschließend getrocknet. Für die Ausrüstung auf der Oberfläche sind übliche sauer und neutral gefertigte Rohpapiere aus den obengenannten Zellstoffsystemen geeignet, z. B. Streichrohpapiere, Druckpapiere, Etikettenpapiere, Selbstdurchschreibepapiere, Verpackungspapiere und -Kartonagen.

Die Papiere können übliche Füllstoffe wie Clay, Kreide, Titandioxid, Farbstoffe, Pigmente, Aufheller und übliche Papierhilfsmittel wie Leimungsmittel, Naßfestmittel, Retentionsmittel und Fixiermittel enthalten. Der Einsatz in der Leimpresse, Filmpresse oder über Blades ist möglich. Dabei wird das in Wasser, wie bereits beschrieben, emulgierte Polyisocyanatgemisch zusammen mit den anderen Komponenten auf die fertige Papierbahn übertragen. Es ist auch ein Sprühauftrag möglich. Der erfindungsgemäße Effekt wird bereits sofort nach der Trocknung erzielt. Der durch Oberflächenbehandlung erzielbare Naßfesteffekt übersteigt das Niveau, das mit den bisher bekannten Naßfestmitteln bei gleicher Dosierung an Wirksubstanz erreichbar ist, wesentlich. Die Leimungswirkung ist durch das Verhältnis der Komponenten steuerbar.

Insbesondere ist es ein Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel, daß die Erhöhung der Naßfestigkeit, der Trockenfestigkeit, des Weiterreißwiderstands und der Leimungswirkung durch die Einsatzmengen der Komponenten sehr gut in weiten Bereichen auch unabhängig voneinander einstellbar ist. Im folgenden werden Beispiele für Dispersionen im Detail beschrieben:

A) Stärke + Polyisocyanat

Die für die Anwendung übliche Hilfsmittelkombination wird wie folgt zubereitet:

a) Gemeinsame Formulierung

Native Stärke wird kontinuierlich oder diskontinuierlich bei 20–30% Konzentration und z. B. 130°C bis zur gewünschten Viskosität gekocht, gegebenenfalls enzymatisch oder oxidativ abgebaut. Dann wird auf eine übliche, verwendungsfähige Konzentration von 5 bis 8% verdünnt und in den Arbeitsbehälter gepumpt (allgemein bekannt).

Zu dieser Mischung werden die Polyisocyanatgemische I dosiert, wobei 0,01 bis 10% bezogen auf die Flotte dosiert werden. Vorzugsweise wird das Polyisocyanat I in H₂O (1–20%) voremulgiert. Vorzugsweise wird eine Flotte folgender Zusammensetzung eingesetzt, wobei die Angabe "Teile" in der Bedeutung "Gewichtsteile" steht:

0,01 bis 10 Teilen Stärke(-Derivat)
0,01 bis 10 Teilen Polyisocyanatgemisch I
98,98 bis 80 Teilen Wasser.

Die homogene Flotte wird in üblicher Weise in der Masse dem Stoff zugesetzt oder in der Leimpresse oder mit Auftragsaggregaten wie Filmpressen auf die Oberfläche des Papiers dosiert.

b) Einzeldosierung

Selbstverständlich ist auch eine unabhängige, getrennte Dosierung der Komponenten des erfindungsgemäßen Hilfsmittels möglich.

Dabei ist es auch möglich, daß die Komponenten in der Masse oder in der Oberfläche dosiert werden, wobei die Dosierstellen jeweils unabhängig sein können.

Bevorzugt ist, die Komponenten in einem gemeinsamen Arbeitsbehälter zu mischen und so zum Stoff zu dosieren.

B) Polyisocyanat PI + synthetisches Polymer SP

Zur Anwendung des synthetischen Polymers in Kombination wird eine Dispersion des Polymers mit einer Voremulsion des Polyisocyanatgemischs I in H₂O gemischt und z. B. mit Hilfe einer Leimpresse für die Oberflächenbehandlung dosiert oder der Faserstoff-Suspension in der Masse zugesetzt.

Dabei wird vorzugsweise eine Flotte mit 100 Teilen, bestehend aus

0,01 bis 10 Teilen Polyisocyanatgemisch I
0,01 bis 10 Teilen synthetisches Polymer
98,98 bis 80 Teilen Wasser

eingesetzt.

C) Polyisocyanat PI/synthetisches Polymer SP/natürliches Polymer NP

Die Applikation erfolgt wie oben beschrieben durch Mischen der Einzelkomponenten zu einer Flotte (100 Teile), die vorzugsweise besteht aus:

0,01 bis 10 Teilen Polyisocyanatgemisch I
 0,01 bis 10 Teilen natürliches Polymer NP
 0,01 bis 10 Teilen Synthetisches Polymer
 99,97 bis 70 Teilen Wasser.

5 Bezogen auf fertiges Papier beträgt der Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersion vorzugsweise

0,005 bis 10 Gew.-% Polyisocyanatgemisch (Wirkstoff)
 0,005 bis 10 Gew.-% natürliches Polymer, bzw. ein Stärke (-Derivat)
 10 0,005 bis 5 Gew.-% synthetisches Polymer (Wirkstoff).

Die fertigen Papiere können darüberhinaus noch übliche Füllstoffe enthalten wie Kaolin/ CaCO_3 / TiO_2 /Eisenpigmente/Bentonit etc.

Der Füllstoffanteil kann bis zu 40% bezogen auf Faserstoff betragen.

15 Besonders gute Resultate werden erzielt, wenn die Wirkstoffe von Stärke und Polyisocyanatgemisch I im Verhältnis 100 : 1 bis 0,5 : 1 eingesetzt werden.

Das ideale Verhältnis des Wirkstoffs des Polyisocyanatgemischs zum Wirkstoff des synthetischen Polymers beträgt ebenfalls 20 : 1 bis 1 : 20.

20 Falls zusätzlich Stärke eingesetzt wird, ergibt sich der optimale Bereich aus 1 Teil Summe der Wirkstoffe von Polyisocyanatgemisch I und von synthetischem Polymer, bezogen auf 1 bis 10 Teile Stärke, wobei das Verhältnis zwischen Polyisocyanatgemisch I und synthetischem Polymer zwischen 1 : 20 und 20 : 1 variiert werden kann.

Besonders bevorzugt ist eine Kombination von 1 bis 10 Teilen Stärke, 0,4 bis 0,6 Teilen Polyisocyanatgemisch I und 0,1 bis 0,4 Teilen synthetischem Polymer.

25 Mit dieser Mischung werden Leimungseffekte erzielt, die mit polymeren Leimungsmitteln nicht erzielt werden können. Die Leimungswirkung erreicht ihr Maximum, wenn das Verhältnis etwa 1 Teil Polyisocyanatgemisch I/0,5 Teile synthetisches Polymer beträgt.

30 Zur Erzielung des gewünschten Effekts in der Masse ist es besonders bevorzugt, die wäßrige Emulsion der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische innerhalb von 60 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 15 Minuten zum Faserstoff zu dosieren. Besonders bevorzugt ist eine kontinuierliche Dispergierung und Dosierung der Polyisocyanatgemische. Um den optimalen Naßfesteffekt bzw. Leimungseffekt unter Praxisbedingungen zu erzielen, ist in der Masse eine Dosierung des Polyisocyanats z. B. kurz vor dem Stoffauflauf der Papiermaschine oder einer teilweisen Dosierung in der Stoffzentrale besonders empfehlenswert. Der Einsatz in der Leimpresse zur Applikation in der Oberfläche ist besonders vorteilhaft, wobei keine Schaumprobleme auftreten. Zur Prüfung wird man im allgemeinen im Labor Papierblätter mit einem Flächengewicht von 20 bis 35 100 g/m² bilden. Auch höhere Flächengewichte (Karton) sind problemlos einstellbar.

Im Wasser hydrolysieren die NCO-Gruppen der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische langsam unter CO_2 -Entwicklung zu den entsprechenden Aminen, die mit noch vorhandenen NCO-Gruppen teilweise zu Harnstoff-Gruppen reagieren. Vorteilhaft ist, daß auch die teilweise oder vollständig hydrolysierten Polyisocyanat-Dispersionen stabile Dispersionen sind, da sie keine Ausfällung ergeben.

40 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Produkte im pH-Bereich zwischen 4 und 10, vorzugsweise zwischen 5,5 und 9 in der Masse zum Faserstoff dosiert werden. Besonders bevorzugt ist die Anwendung im neutralen pH-Bereich (pH 6 bis 7,5).

In diesem pH-Bereich liegt ein Teil der tertiären Aminogruppen in protonierter Form vor. Es ist auch möglich, die Dispergierung unter Zusatz von Säure durchzuführen. Eine vom pH-Wert unabhängige, kationische Ladung wird dann erhalten, wenn die durch Quaternierung der tertiären Aminogruppen erhaltenen Polyisocyanate eingesetzt werden. Eine Quaternierung ist aber für die meisten Anwendungen nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersionen ergeben gebrauchsfertige Papiere mit guter Festigkeit und Leimung sofort ab Maschine. Durch Lagerung des fertigen Papiers und/oder eine Nachkondensation kann eine Verstärkung erreicht werden. Generell ist aber bereits ab Maschine ein höheres Niveau erreichbar als bei konventionellen Naßfestmitteln bzw. Leimungsmitteln. Auch die Trockenfestigkeit ist zum Teil gegenüber konventionellen Trockenfestmitteln verbessert. Der erfindungsgemäße Effekt tritt dann auf, wenn bestimmte Mengenverhältnisse von Polyisocyanatgemisch I und natürlichem Polymer und/oder synthetischem Polymer eingehalten werden. Vorteilhaft ist auch eine positive Beeinflussung des Weißgrades ohne und mit optischen Aufhellern (Verstärkung des Weißgrads).

55 Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter den in der Papierindustrie üblichen Verarbeitungstemperaturen durchgeführt. Die Verarbeitungsdauer ist dabei von der Temperatur abhängig. Im Temperaturbereich von 20 bis 25°C ist die Verarbeitungszeit relativ lang. Die Wirkung erreicht z. B. nach 6stündiger Lagerung der wäßrigen Emulsion noch ca. 70% des Wertes bei sofortiger Anwendung der Emulsion. Bei höherer Temperatur, z. B. bei 50°C, ist eine Verarbeitung innerhalb von 2 Stunden zu empfehlen. Besonders vorteilhaft ist eine Dispergierung und Dosierung in bekannten Dispergier-/Dosierapparaten, da hierbei kurze Verweilzeiten im Minutenbereich eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersionen sind in Kombination mit anderen Hilfsmitteln, wie Retentionsmitteln, Fixierhilfsmitteln, Leimungsmitteln, Trockenfestmitteln, Bindemitteln, Aufhellern und Naßfestmitteln, einsetzbar. Insbesondere durch Zusatz von handelsüblichen Retentionsmitteln vom Typ der kationischen Polykondensate und Polymerisate, z. B. der Polyamine, der Polyethylenimine, der Polyamidamine und der Polyacrylamide sowie der Dual-Systeme, bestehend aus kationischen oder kationischen und anionischen und gegebenenfalls partikulären Komponenten wie Kieselsolen etc., kann die Fixierung von Füllstoffen noch verstärkt werden. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn an eine Anwendung im Laminatpapier-Bereich

gedacht ist. Bevorzugte Retentionsmittel im Sinne der Erfindung sind kationische Polykondensate aus Polyaminen, vorzugsweise N-Methyl-bis(3-aminopropyl)amin, und Alkyldihalogenen, vorzugsweise Dichlorethan. Es sei jedoch hervorgehoben, daß der gewünschte Effekt auch ohne den Zusatz von besonderen Fixiermitteln zu erzielen ist.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersionen sind mit üblichen optischen Aufhellern gut verträglich. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Produkte führen nicht zur Weißgraderniedrigung wie z. B. konventionelle Naßfestmittel auf Epichlorhydrin-Basis. Außerdem läßt sich für die Anwendung im Hygiene-Papierbereich ein weicher Griff des Papiers erzeugen. Im Strich eingesetzt, ergeben die erfindungsgemäßen Dispersionen eine Weißgraderhöhung um ca. 1–10%.

Die aufgetragene Präparation verbessert die Gebrauchseigenschaften von Papier, insbesondere die Beschreibbarkeit, die Bedruckbarkeit, die Festigkeit, die Staubneigung, führt zu einer verminderten Wasseraufnahme und zu einer positiven Beeinflussung des Weißgrads. Die Effekte sind meßbar vor allem als Cobb₆₀-Wert, IGT-Rupftest, Festigkeitsprüfung, sowie als Tintenschwimmprobe und Tropfentest.

Herstellungsbeispiele

Polyisocyanat PI-1

1,0 Val eines Isocyanuratgruppen-haltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,5% und einer Viskosität von 3000 mPas (23°C) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,08 Val eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 versetzt und anschließend für 3–4 h auf 100°C erwärmt. Falls der NCO-Gehalt nicht den Sollwert erreicht, wird ein Katalysator (Desmorapid SO) zugesetzt und bis zum Erreichen des Sollwerts weitergeführt (IR-Kontrolle). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein farbloses klares Polyisocyanatgemisch vor. Der NCO-Gehalt beträgt 17,3%, die Viskosität 3050 mPas (23°C).

8 Teile des so erhaltenen Polyisocyanats werden mit 2 Teilen Propylenglykoldiacetat verdünnt. Man erhält eine 80%ige Lösung mit einem NCO-Gehalt von 12,6% und einer Viskosität von 510 mPas.

Polyisocyanat PI-2

87 g eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,4%, einen Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan < 0,3% und eine Viskosität von 3000 mPas (23°C) aufweist (NCO-Funktionalität ca. 4,0), wird mit 13 g eines auf 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol gestarteten Polyethers auf Basis von Ethylenoxid mit einem Zahlenmittel des Molgewichts von 350 g/mol und einer Hydroxylzahl von 160 mg KOH/g umgesetzt (6 h bei 60°C).

NCO-Gehalt: 17,20%
Viskosität (23°C): 3200 mPas
NCO-Funktionalität: ca. 3,5.

Polyisocyanat PI-3

85 g eines im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat bestehenden Polyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 22,5% und einer Viskosität von 800 mPas wird mit 15 g des in Beispiel PI-2 eingesetzten Polyethers umgesetzt.

NCO-Gehalt: 16,9%
Viskosität (23°C): 1560 mPas
NCO-Funktionalität: ca. 3,2.

Polyisocyanat PI-4

83 g eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,4%, einen Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan < 0,3% und eine Viskosität von 3000 mPas (23°C) aufweist (NCO-Funktionalität ca. 4,0), werden mit 17 g eines auf 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol gestarteten Polyethers auf Basis von Ethylenoxid mit einem Zahlenmittel des Molgewichts von 350 g/mol und einer Hydroxylzahl von 160 mg KOH/g und 1 g Diethylaminoethanol 6 h bei 60°C umgesetzt. Das Produkt wird als 80%ige Lösung in 1,2-Propylenglykoldiacetat oder in Substanz eingesetzt.

NCO-Gehalt: 14,9%
Viskosität (23°C): 5800 mPas
NCO-Funktionalität: ca. 3,2
a 80%ige Lösung: 500 mPas bei 23°C

Die Herstellung der Stärke-Zubereitung erfolgte durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Kochen und Abbauen einer nativen Stärke unter bekannten Bedingungen, z. B. bei 130°C oder bei $\leq 95^\circ\text{C}$ (mit Enzymen z. B.). Danach wird auf eine Konzentration von 5% verdünnt.

In einem separaten Arbeitsbehälter wird durch Mischen der Polyisocyanate, der synthetischen Prepolymeren und dieser Stärkelösung die gewünschte Leimpresenflotte hergestellt.

Herstellung der synthetischen Polymere SP

Beispiel SP 1

In einem 4-l-Dreihalskolben mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 486 g Dimethyldiglykol vorgelegt und auf 130°C erwärmt. In 3 Stunden wird eine Mischung aus 500 g Maleinsäureanhydrid, 400 g Styrol, 900 g Methylmethacrylat und 200 g n-Butylacrylat und parallel dazu in 4 Stunden 71 g tert.-Butylperoctoat (70% in Kohlenwasserstoffgemisch) zudosiert. Nach 1 Stunde Rühren werden 5,6 g tert.-Butylperoctoat zugegeben und nochmals 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 1200 g [®]Ocenol 110/130 (ungesättigter Fettalkohol, Fa. Henkel) zugesetzt und die Reaktionsmischung 6 Stunden bei 135°C gehalten. 3700 g dieser Harzschmelze werden in einem auf 45°C erwärmten Wasser/Ammoniak-Gemisch dispergiert und 6 h bei 60°C gerührt. Die wäßrige Harzdispersion wird dann noch mit 48 g Hautverhinderungsmittel [®]Ascinin R konz (Bayer AG) versetzt und filtriert.

Die wäßrige Harzdispersion hat einen Festgehalt von 43,5% und einen pH-Wert von 6,2. Das 100%ige Harz weist einen Gehalt an Struktureinheiten —O—R von 36 Gew.-% und einen Gehalt an freien und neutralisierten Carboxylgruppen von insgesamt 220 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff, wobei der Neutralisationsgrad bei 20% liegt.

Beispiel SP-2

In einem 4-l-Dreihalskolben mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung wird in Xylol bei 130°C eine Mischung aus 500 g Maleinsäureanhydrid, 400 g Styrol, 1100 g Methylmethacrylat in Gegenwart von 114 g tert.-Butylperoctoat (70% in Kohlenwasserstoffgemisch) polymerisiert. Nach 1 Stunde bei 130°C werden nochmals 5,6 g tert.-Butylperoctoat zugegeben, 2 Stunden gerührt, 1200 g Ocenat 110/130 (Fa. Henkel) zugegeben und weitere 6 Stunden bei 135°C gerührt. Dann werden 27,5 g Ethanol zugegeben und 1 Stunde bei 120°C gehalten. Dann werden 341 g Glycidester der Versäure (Cardura E 10, Shell Chemie) und 3,6 g Triethylbenzylammoniumchlorid sowie 5% bezogen auf Festharz an Methoxypropanol zugegeben. Anschließend wird bei 90°C gerührt, bis die Gesamtsäurezahl konstant ist.

Die so erhaltene Harzschmelze wird in eine auf 50°C erwärmte, wäßrige NH₃-Lösung eingerührt. Nach 4 Stunden Rühren bei 60°C werden 54 g Butanonoxim zugesetzt und filtriert. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Die wäßrige Harzdispersion hat einen Festgehalt von 38,0% und einen pH-Wert von 6,5. Das 100%ige Harz weist einen Gehalt an Struktureinheiten —O—R von 34 Gew.-% und einen Gehalt an freien und neutralisierten Carboxylgruppen von insgesamt 141 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff auf, wobei der Neutralisationsgrad bei 32% liegt.

Anwendungsbeispiele/Oberflächeneinsatz

Die Leimungswirkung der erfindungsgemäßen Dispersionen wurde auf Füllstoff-freiem und auch auf gefülltem Papier geprüft.

Papier-Grundrezept

50 Teile Birkensulfat-Zellstoff
50 Teile Kiefersulfat-Zellstoff, Mahlgrad: 35—450 SR
0,2% Retentionsmittel (25%iges Retaminol C01) auf Polyamidamin-Basis bei Bedarf 30% Füllstoff-Einsatz
Flächengewicht 75 bis 80 g/m².

55 Papier 1
50% Nadelholzzellstoff, 50% Laubholzzellstoff, pH-Wert im Stoffauflauf: 7,2; Mahlgrad: 350 SR; NaBaufnahme in einer Laborleimpresse: ca. 80 Gew.-%; Flächengewicht: 80 g/m².

Papier 2
60 wie Papier 1, jedoch mit 30% Vorlage an Titandioxid, Aschegehalt: 19,3%

Papier 3
wie Papier 1, jedoch mit 30% Vorlage an China Clay, Aschegehalt: 16,7%

65 Papier 4
wie Papier 1, jedoch mit 30% Vorlage an Kreide, Aschegehalt: 16,8%

Papier 5

wie Papier 3, jedoch mit 10% Vorlage von China Clay, Aschegehalt: 7%

Papier 6

wie Papier 3, jedoch mit 40% Vorlage von China Clay, Aschegehalt: 23%

Die Leimung der Papiere erfolgte auf einer Laborleimpresse der Firma Mathis, Zürich, Schweiz, Type HF. Als Leimungsflotte wurde eine Dispersion aus y Teilen handelsüblicher Stärke sowie x Gewichtsteilen — berechnet als Wirksubstanz — des Polyisocyanats P I und z Teilen des synthetischen Polymers verwendet, die mit Wasser bis auf 100 Teile ergänzt wurde. Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgte auf einem Trockenzylinder innerhalb einer Minute bei ca. 100° C. Vor der Leimungsprüfung wurden die Papiere 2 Stunden bei Raumtemperatur klimatisiert.

Zur Beurteilung des Leimungsgrades der oberflächengeleimten Papiere wurden die Cobb-Werte (nach DIN 53 132) bestimmt sowie Tintenschwimmproben (TSP) durchgeführt. Für die Tintenschwimmproben wurden die Papiere in Streifen von 3 cm Breite und 3 cm Länge geschnitten und bei 22° C auf blaue Prüftinte (DIN 53 126) gelegt. Nach für die einzelnen Papiersorten unterschiedlichen Prüfzeiten wurden die Probenpapiere von der Tinte genommen, rückseitig auf Löschpapier abgequetscht und nach 5 Minuten visuell beurteilt. Zur qualitativen Bestimmung der Tintendurchdringung durch das Papier und somit des Leimungsgrades wurde eine Bewertung mit den Zahlen 1 bis 5 durchgeführt, wobei die Zahlen im einzelnen bedeuten:

- 1 kein Tintendurchschlag
- 2 5 bis 10% Tintendurchschlag
- 3 10 bis 20% Tintendurchschlag
- 4 ca. 50% Tintendurchschlag
- 4,5*) ca. 90% Tintendurchschlag
- 5 100% Tintendurchschlag

*) Außerdem können noch weitere Zwischenwerte herangezogen werden.

Die folgenden Tabellen zeigen die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen am Beispiel der Leimungseffekte bzw. Naßfesteffekte auf verschiedenen Papiersorten (Rohpapier).

Beim Tropfentest wird folgendermaßen vorgegangen:

Auf die Oberfläche des ausgerüsteten Papiers wird bei Raumtemperatur jeweils ein Tropfen (0,05 ml) Wasser aufgesetzt. Gemessen wird die Zeit bis zum vollständigen Wegschlagen des Tropfens bis max. 180 Minuten.

Die Bestimmung der Trocken- und Naßbruchlast erfolgte nach den üblichen DIN-Normen.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Gewichtsteile der eingesetzten Produkte auf Teile Wirksubstanz in 100 Teilen Flotte.

DE 44 19 572 A1

Beispiele 1 und 2

Veredlung von Papier 1

Oberflächenauftrag auf der Leimpresse: Naßaufnahme ca. 80%

| Beispiel | Polyisocyanat* x Tle/100 Tle | Stärke* y Tle/100 Tle | Synthet. Polymer* z Tle/100 Tle Flotte | Cobb ₆₀ -Wert [g/m ²] | TSP |
|-----------|---------------------------------|--------------------------|---|---|-----|
| 1 | 0,5 PI-4 | - | 0,19 SP-2 | 16 | 1 |
| 2 | 0,5 PI-1 | - | 0,19 SP-2 | 18 | 1 |
| Vergleich | 1,0 PI-4 | - | - | 75 | 5 |
| " | 1,0 PI-1 | - | - | 74 | 5 |
| " | - | - | 0,38 SP-2 | 60 | 4,5 |
| " | - | 1,0 Stärke | - | 77 | 5 |
| " | - | 0,5 Stärke | 0,5 SP-2 | 75 | 5 |
| " | 0,5 PI-4 | 0,5 Stärke | - | 75 | 5 |
| " | 0,5 PI-1 | 0,5 Stärke | - | 81 | 5 |

* Angaben in Gewichtsteilen Wirksubstanz in 100 Teilen der resultierenden Flotte

Als Stärke diente eine native Maisstärke.

DE 44 19 572 A1

Beispiele 3—13

Veredlung von Papier 1

Als natürliches Polymer diente eine abgebaute Kartoffelstärke

Oberflächenauftrag

| Beispiel Nr. | Polyisocyanat PI - 4 x Teile | natürliches Polymer NP y Teile | synthetisches Polymer SP-2 z Teile | Cobb ₆₀ -Wert [g/m ²] | Tropfentest [Minuten] |
|--|------------------------------------|--------------------------------------|--|---|--------------------------|
| 3 | 0,72 | - | 0,038 | 22,6 | - |
| 4 | 0,64 | - | 0,076 | 19,9 | - |
| 5 | 0,48 | - | 0,152 | 14,0 | - |
| 6 | 0,32 | - | 0,228 | 14,2 | - |
| 7 | 0,16 | - | 0,304 | 16,0 | - |
| 8 | 0,08 | - | 0,342 | 18,3 | - |
| 9 | 0,05 | 5 bzw. 2,5 | - | - | 12 bzw. 5 |
| 10 | 0,1 | 5 bzw. 2,5 | - | - | 34 bzw. 9 |
| 11 | 0,2 | 5 bzw. 2,5 | - | - | 38 bzw. 15 |
| 12 | 0,4 | 5 bzw. 2,5 | - | - | 17 bzw. 13 |
| 13 | 0,8 | 5 bzw. 2,5 | - | - | 8 bzw. 7 |
| Vergleich (Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz) + 5 Tle. NP | | | | | 4 |

Beispiel 14

Behandlung von gefüllten Papieren

Oberflächenauftrag der Dispersionen aus PI-4 und SP-2

Das folgende Beispiel zeigt, daß China Clay die Leimung verschlechtert, Kreide aber wesentlich günstiger ist als China Clay, insbesondere bei einem Verhältnis von 0,4 Teilen PI-4 zu 0,19 Teilen SP-2.

Einsatz in der Flotte: 0,4 Teile PI-4 + 0,19 Teile SP-2 (Wirksubstanz).

In der Tabelle sind die Cobb-Werte von nicht behandelten (1. Spalte) und bei 110°C kondensierten Prüflättern (2. Spalte) dargestellt.

| Rohpapier | Papier 1 | | Papier 2 | | Papier 3 | | Papier 4 | |
|--------------|----------------------|-------------|-----------------------------|-------------|----------------------------|--------------|------------------------|-------------|
| Füllstoff | Ohne (66 % Naßaufn.) | | Titandioxid (70 % Naßaufn.) | | China Clay (68 % Naßaufn.) | | Kreide (68 % Naßaufn.) | |
| | | | 19,3 % Asche | | 16,7 % Asche | | 16,8 % | |
| Beispiel | 14 a | | 14 b | | 14 c | | 14 d | |
| Cobb 60 | nicht beh. | 10min 110°C | nicht beh. | 10min 110°C | nicht beh. | 10min. 110°C | nicht beh. | 10min. 110° |
| nach 2 h. | 19,3 | 16,8 | 84,6 | 81,5 | 75 | 62,5 | 46,5 | 18,8 |
| nach 4 h | 17,9 | 17 | 84,3 | 80,5 | 68,5 | 61 | 36 | 17,5 |
| nach 24 h | 15,7 | 14,3 | 82,3 | 75 | 66,5 | 59 | 21,8 | 16,7 |
| nach 48 h | 13 | 11,3 | 61 | 58 | 52 | 53 | 14,6 | 11,9 |
| nach 3 Tagen | 13,5 | 13,2 | 72,5 | 69 | 53,5 | 51 | 15,7 | 12,3 |
| nach 6 Tagen | 13,2 | 13,8 | 59,5 | 69 | 57,5 | 57,6 | 15,4 | 13,4 |

Das Beispiel zeigt, daß man bei kreidehaltigem Papier ähnlich gute Leimungseffekte erzielt wie bei ungefülltem Papier.

Beispiel 15

Auf Papier 1 erhält man bei Oberflächeneinsatz von einer Flotte, die 5 Teile handelsübliche Kartoffelstärke (Fa. Avebe) Perfectamyl A 4692 und 0,1 Teile Wirkstoff eines handelsüblichen kationischen Polymerleimungsmittels (Baysynthol KSN) enthält, einen Cobb₆₀-Wert von 20 g/m² bei einer NaBaufnahme von 70%.

Bei einem Einsatz von einer Flotte mit

5 Teilen Stärke Perfectamyl A 4692
0,20 Teilen Polyisocyanat PI-4
0,11 Teilen des synthetischen Polymers SP-2

erhält man einen Cobb₆₀-Wert von 13 g/m².

Um diesen Cobb-Wert mit einem üblichen Polymer-Leimungsmittel (Baysynthol KSN) zu erzielen, benötigt man 0,4 Teile Baysynthol KSN (Wirksubstanz).

Beispiel 16

Verwendet man analog Beispiel 15 eine Maisstärke-Flotte aus

5 Teilen oxidativ abgebaute Maisstärke
0,10 Teilen Polyisocyanat PI-4
0,06 Teilen des synthetischen Polymers SP-2

erhält man einen Cobb₆₀-Wert von 17 g/m²; dieser Effekt wird erst bei einem Einsatz von 0,25% Wirksubstanz Baysynthol KSN erreicht.

Beispiel 17

Auch im füllstoffhaltigen Papier 4 mit einem Aschegehalt von 16,8% Kreide wird bei einer NaBaufnahme von 68% mit einer Flotte aus (Beispiel 15):

5 Teilen Stärke Perfectamyl A 4692
0,20 Teilen Polyisocyanat PI-4 und
0,11 Teilen des synthetischen Polymers SP-2

ein Cobb₆₀-Wert von 21 g/m² erreicht, während sowohl kationische und anionische polymere Leimungsmittel nur Cobb₆₀-Werte ≥ 30 bzw. > 80 g/m² ergaben.

Beispiel 18

Durch Einsatz von oxidativ abgebauter Maisstärke an Stelle von Perfectamyl A 4692 wurden analog Beispiel 17 bei gleichem Einsatz (NaBaufnahme 66%) sogar Cobb-Werte < 16 g/m² erzielt, während die polymeren Leimungsmittel des Stands der Technik keine ausreichende Leimung zeigten (Cobb-Werte).

Beispiel 19

Ein Papier 3 mit 16,7% China Clay wurde analog Beispiel 17 behandelt (NaBaufnahme = 68%) und ergab bei gleicher Flottenzusammensetzung Cobb-Werte von 30 g/m² gegenüber 50 g/m² mit einem handelsüblichen kationischen Polymerleimungsmittel nach dem Stand der Technik.

Beispiel 20

Ausrüstung des Papiers analog Beispiel 19 mit der Flotte aus Beispiel 18 ergab einen Cobb₆₀-Wert von 20 g/m².

Beispiel 21

Oberflächenbehandlung der Papiere 5 und 6 mittels Leimpresse

In diesem Beispiel werden verschiedene Dispersionen miteinander verglichen (Einsatz in Gew.-% bezogen auf die Leimpresenflotte).

| Flotte | Polyiso- cyanat- gemisch I | Papier 5 | | | Papier 6 | | | |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|---------------|------|-------------------------------------|---------------|-----|----|
| | | Flächengewicht: 70 g/m ² | | | Flächengewicht: 90 g/m ² | | | |
| | | 10 % Clay, 7 % Asche | | | 40 % Clay, 23 % Asche | | | |
| | | Naßaufnahme 95 % | | | Naßaufnahme 90 % | | | |
| | | Tropfentest [min:s] | Bruchlast [N] | | Tropfentest [min:s] | Bruchlast [N] | | |
| | | | trocken | naß | | trocken | naß | |
| *5,0 % Cerestar Maisstärke | 0,25 % PI-4 | > 15:00 | 49,5 | 5,1 | 06:13 | 51,8 | 4,6 | 5 |
| Vergleich 5,0 % Emsol K85 ¹⁾ | - | 00:41 | 53,5 | 0,5 | 02:02 | 46,8 | 0,5 | 20 |
| *5,0 % Emsol K85 | 0,25 % PI-1 | 13:12 | 53,5 | 4,2 | 03:58 | 47,2 | 3,3 | 25 |
| *5,0 % Emsol K85 | 0,25 % PI-4 | 12:10 | 47,3 | 4,4 | 03:56 | 46,9 | 3,5 | |
| - | 0,25 % PI-1 | 01:00 | 35,3 | 8,6 | 01:36 | 33,2 | 4,2 | 30 |
| - | 0,25 % PI-4 | 02:10 | 38,9 | 8,3 | 01:23 | 30,9 | 4,0 | |
| *0,07 % SP-1 | 0,15 % PI-4 | 02:00 | 36,3 | 4,1 | 01:33 | 31,7 | 2,5 | 35 |
| *0,11 % SP-1 | 0,25 % PI-4 | 03:28 | 40,2 | 8,7 | 03:15 | 31,3 | 4,0 | |
| *0,22 % SP-1 | 0,50 % PI-4 | > 15:00 | 42,3 | 11,6 | 06:59 | 24,6 | 6,1 | 40 |

* erfindungsgemäße Beispiele

1) wasserlöslicher Hydroxypropylether auf Basis von Kartoffelstärke

Beispiel 22

Kombination von Polyisocyanat mit verschiedenen Stärketypen

Oberflächenbehandlung von Papier 1, Naßaufnahme 75%. An Papierstreifen, die 5 Minuten gewässert wurden, wurde die Naßbruchlast wurde gemessen (mittels Zugprüfmaschine):

Ohne Zusatz (Leitungswasser) : 0,5 N, Cobb-Wert > 80, Trockenbruchlast 36 N
 0,72% PI-2: 6,3N
 0,72% PI-2 + 2% Cato 110: 7,2N
 0,72% PI-2 + 2% Amylex KLP 30: 6,7N
 0,72% PI-2 + 2% Perfectamyl A 4692: 5,3 N
 0,72% PI-2 + 2% Carboxymethylcellulose CMC/T 300: 3,9 N

0,5% PI-3: 7,0 N, Cobb-Wert > 80, Trockenbruchlast 42,3 N
 0,5% PI-3 + 0,2% SP-2: 6,4 N, Cobb-Wert 22, Trockenbruchlast 39,8 N
 0,5% PI-3 + 0,2% SP-2 + 2,5% Perfectamyl A 4692: 5,5 N, Cobb-Wert 21, Trockenbruchlast 47,2 N.

Patentansprüche

1. Mittel/Dispersionen zur Behandlung von Cellulose-haltigen oder celluloseähnlichem Material, bestehend aus:

- 5 1. einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (PI), das tertiäre Aminogruppen und/oder tertiäre und/oder quartäre Ammoniumgruppen und/oder Polyethergruppen enthält und
2. einem natürlichen Polymeren (NP) aus der Gruppe der Polysaccharide, bzw. Stärke, Cellulose, Hemicellulose, Chitosane, Xanthane, Agar, Galaktomannane, Carrageenan, Pektin, Alginate, Pflanzengummi und deren Derivate
10 und/oder
3. einem wasserverdünnbaren synthetischen Polymeren (SP), bestehend aus einem modifizierten Copolymerisat von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit
15 a) einem Gehalt an eingebauten, zu 10 bis 100% neutralisierten COOH-Gruppen von insgesamt 60 bis 250 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff und
b) einem Gehalt an chemisch eingebauten, Teil einer Estergruppe bildenden Resten der Formel
OR von 15—20 Gew. -%, wobei R für ein und/oder mehrfach olefinisch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 22 C-Atomen steht.
2. Verfahren zur Herstellung von trockenfest und/oder naßfest ausgerüstetem und/oder geleimtem cellulosehaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material mit einem Mittel gemäß Anspruch 1 in Masse und/oder Oberfläche behandelt wird.
20 3. Verfahren zur Herstellung von Druckpapier, Streichrohpapier, beschichtetem Papier oder Karton, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausrüstung ein Mittel gemäß Anspruch 1 eingesetzt wird.